

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-097232

(43)Date of publication of application : 27.04.1988

(51)Int.Cl.

B01J 23/46

H01M 4/92

(21)Application number : 61-244949

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK  
WATANABE MASAHIRO  
MOTOO SATORU

(22)Date of filing : 15.10.1986

(72)Inventor : WATANABE MASAHIRO  
MOTOO SATORU

## (54) PRODUCTION OF HIGH-DISPERSION BINARY PT-RU CLUSTER CATALYST

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To increase specific surface area by adding water soluble Ru compd. into an aq. soln. contg. the precursor of Pt cluster in the coexistence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and forming a binary Pt-Ru cluster catalyst.

**CONSTITUTION:** A precursor of water soluble substance or colloidal Pt cluster is prepared by adding a reducing agent to an aq. soln. of Pt compd. Then a binary Pt-Ru cluster catalyst is obtained by adding water soluble Ru compd. into an aq. soln. contg. this precursor in the coexistence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. When the production of such high-dispersion binary Pt-Ru cluster catalyst is applied, the diameter of a cluster is smaller in comparison with a conventional method. In other words, the specific surface area is large, control of composition is easy, and the high-performance catalyst can be produced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-97232

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>B 01 J 23/46  
H 01 M 4/92

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

Z-7918-4G  
7623-5H

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高分散白金・ルテニウム二元クラスター触媒の製造方法

⑮ 特 願 昭61-244949

⑯ 出 願 昭61(1986)10月15日

⑰ 発 明 者 渡 辺 政 廣 山梨県甲府市北新1丁目2番10号  
 ⑱ 発 明 者 本 尾 哲 山梨県甲府市武田3丁目5番24号  
 ⑲ 出 願 人 田中貴金属工業株式会 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号  
 社  
 ⑳ 出 願 人 渡 辺 政 廣 山梨県甲府市北新1丁目2番10号  
 ㉑ 出 願 人 本 尾 哲 山梨県甲府市武田3丁目5番24号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高分散白金・ルテニウム二元クラスター触媒の  
製造方法

## 2. 特許請求の範囲

白金化合物の水溶液に還元剤を加えて、水溶性物質又はコロイド状白金クラスターの前駆物質を作り、次にこの前駆物質を含む水溶液中に過酸化水素の共存下で水溶性ルテニウム化合物を加え、白金・ルテニウムの二元クラスター触媒を得ることを特徴とする高分散白金・ルテニウム二元クラスター触媒の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水素、メタノール、エタノール、ホルマリン、ギ酸等を燃料とする燃料電池用アノード触媒、またはこのアノードを用いて亜鉛、銅電解採取等の浴電圧を低下させる触媒、或いは各種酸化・還元用触媒としての高比表面・高活性を有する高分散白金・ルテニウム二元クラスター触媒

の製造方法に関する。

(従来技術)

従来、上記用途の触媒を作るには、

(1) 白金及びルテニウムの塩類を含む電解液から金属網やカーボンペーパーの電極に白金・ルテニウム合金触媒を電析させる。

(2) 白金及びルテニウムの塩類を含む溶液を、金属網、カーボンペーパー或いはカーボン微粉末にバインダーを加えた成形物から成る電極に塗布・加熱して白金・ルテニウム合金を得る。

(3) カーボンブラックを分散させた溶液中に、白金及びルテニウムの塩類を加え、さらに還元剤を加えて液相でカーボンブラック上に白金・ルテニウム触媒を析出させる。

等の方法がある。

(発明が解決しようとする問題点)

ところが、上記のいずれの方法による作製に於いても、その生成する白金・ルテニウム合金の組成を最適組成に制御することが極めて困難である。

白金・ルテニウム合金の組成により活性が10～

(1)

(2)

20倍も異なるため組成制御が極めて重要であることが知られている。(文献(1) 渡辺、鈴木、本尾、電気化学Vol138(1970),929~932頁、文献(2) M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. Vol. 60 (1975) 267 ~ 273頁)

また上述の方法で作製した金属触媒の比表面積はせいぜい10~30 m<sup>2</sup>/gである。メタノール等の酸化触媒能は、触媒比表面積に依存するため、より大きな比表面積を持つ触媒を作ることが重要であり、且つ要望されている。

(発明の目的)

本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、比表面積が大きく、組成の制御が容易で、高性能触媒を作ることのできる高分散白金・ルテニウム二元クラスター触媒の製造方法を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

上記問題点を解決するための本発明の高分散白金・ルテニウム二元クラスター触媒の製造方法は、白金化合物の水溶液に還元剤を加えて水溶性物質

又はコロイド状白金クラスターの前駆物質を作り、次にこの前駆物質を含む水溶液中に過酸化水素の共存下で水溶性ルテニウム化合物を加え、白金・ルテニウムの二元クラスターを作ることと特徴とするものである。

(実施例)

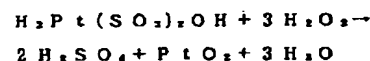
本発明の一実施例について説明する。塩化白金酸1gを200mℓの蒸留水に溶解し、この白金化合物の水溶液に、NaHSO<sub>3</sub> (60%粉末) 4gを含む水溶液を攪拌し乍ら添加した。次に全液量を蒸留水で約700mℓとした後、炭酸ソーダ0.6モル水溶液約13mℓを加え、PH5に溶液を調整した。この操作で無色透明の水溶性クラスター前駆物質が生じた。この前駆物質の分子式はH<sub>2</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OHと推定される。

次いでこの前駆物質を含む水溶液に、過酸化水素(35wt%)を50mℓ滴下した。溶液は淡黄色に変色する。苛性ソーダ水溶液を添加してこの溶液のPHを約5に保つ。次に任意の白金対ルテニウム比になるように三塩化ルテニウム水溶液50mℓ

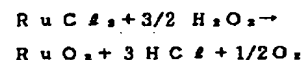
(3)

(4)

を滴下した。この時激しく反応して白金・ルテニウム二元クラスターのコロイド状溶液が生じた。この間の反応は、



であり、同時に滴下した三塩化ルテニウム水溶液の触媒作用で、次の反応が起った。



上記反応で白金とルテニウムが原子的尺度で混合した微少クラスターが生じた。このルテニウム溶液添加時に、前駆物質溶液中に水素ガスを気泡として導入した処、白金とルテニウムの固溶合金が生じた。水素ガスの導入はPtO<sub>2</sub>およびRuO<sub>2</sub>を金属Ptおよび金属Ruに還元した。尚、水素ガス導入を行わずに使用時に還元しても良い。また白金前駆物質と三塩化ルテニウムの混合液に過酸化水素を滴下しても白金とルテニウムが原始的尺度で混合した微少クラスターが得られる。

次にこのコロイド溶液と、2.68gのカーボンブ

ラック(Vulcan XC-72R)を200mℓに分散したものを超音波ホモジナイザー攪拌下で混合した。約30分攪拌後、濾過、洗浄、乾燥等の工程を経てクラスター担持触媒を得た。貴金属の回収率は98%以上であった。

次に本発明の他の実施例について説明する。塩化白金酸1gを300mℓの蒸留水に溶解し、これに過酸化水素(30wt%) 5.3mℓを添加し、50℃で10分間攪拌した。次にこれにNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>水溶液(60g/ℓ)を53mℓを攪拌し乍ら滴下した。この段階で褐色の高分散白金コロイドが生じた。これが白金・ルテニウム二元触媒の前駆物質である。Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>水溶液を滴下30分後、50℃で水素ガスを同液に導入し乍らルテニウム対白金比が1:1になるように塩化ルテニウムを含む水溶液100mℓを超音波攪拌下で滴下し、その後これに100mℓのカーボンブラック3g分散液を混合し、二元クラスター触媒を担持した。そして濾過、洗浄、乾燥して二元クラスター担持触媒を得た。貴金属の回収率は97%であった。

(5)

(6)

かようにして得られた上記各実施例の生成クラスターの粒径は、電子顕微鏡観察によると  $3.0 \sim 4.0$  ナノメートル、即ち比表面積で約  $70 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  で、従来法に比べ触媒比表面積が  $2 \sim 3$  倍大きくできることが判った。

単味白金は面心立方格子構造をとり、単味ルテニウムは六方晶構造をとるが、第1の実施例の組成比を種々変えて得た試料の電子線回折では、白金に対するルテニウムの比を70%まで増しても、面心立方格子構造にのみ同定される回折しか認められなかった。即ち、白金格子の一部をルテニウムが占める固溶合金となっていることが確認された。第2の実施例では、白金クラスター表面にルテニウムが吸着して最適な表面組成を形成していることが判った。

第1図は第1の実施例で作製した触媒をメタノール酸化用触媒として用いた時、図中に示した条件下で得られた  $0.4 \text{ V}$  (対水素極) に於ける電流と組成の関係を示す。白金対ルテニウム比が  $1:1$  の組成で極大値  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$  が得られた。この

(7)

極大組成は、組成の明確な単純合金で明らかにされていた極大組成と良く一致し、(前述の文献2) 組成の制御が良くなされていることが判る。この特性は従来報告されている特性の  $2.5$  倍以上である。第2図は第2実施例で得た触媒をメタノール酸化用触媒に用いた場合の分極特性を示す。 $0.4 \text{ V}$  で  $273 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の特性が得られた。この特性は従来値の約  $3.5$  倍である。

(発明の効果)

以上の説明で判るように本発明の高分散白金・ルテニウム二元クラスター触媒の製造方法によれば、従来法に比べクラスター径が小さく、即ち比表面積が大きく、また組成の制御が容易で高性能触媒を作製することができるという優れた効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

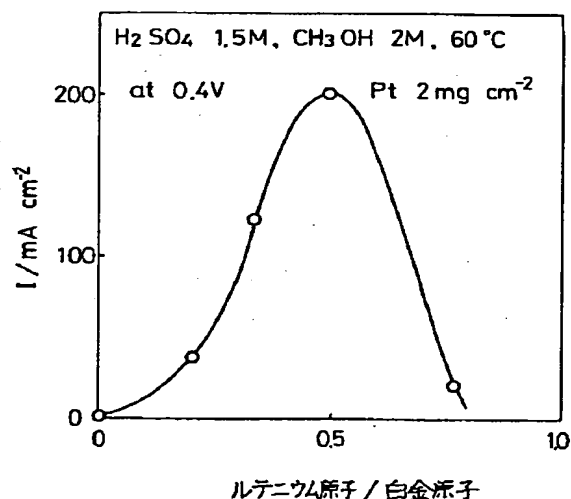
第1図は本発明の高分散白金・ルテニウム二元クラスター触媒の製造方法の第1実施例により作製した触媒をメタノール酸化用触媒として用いたときの電流と組成の関係を示すグラフ、第2図は

(8)

第2実施例により作製した触媒をメタノール酸化触媒に用いた場合の分極特性を示すグラフである。

出願人 田中貴金属工業株式会社  
渡辺 政廣  
本尾 哲

第 1 図



(9)

第 2 図

